

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 711 849 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.05.1996 Patentblatt 1996/20

(51) Int. Cl.⁶: C23C 22/18, C23C 22/36

(21) Anmeldenummer: 95115909.4

(22) Anmeldetag: 10.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE
(30) Priorität: 11.11.1994 DE 4440300
(71) Anmelder: METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT
D-60323 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Nittel, Klaus-Dieter
D-60431 Frankfurt am Main (DE)
• Nuss, Karl-Heinz
D-63263 Neu-Isenburg (DE)

(54) Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen

(57) Bei einem Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Werkstücke aus Stahl setzt man eine Phosphatierungslösung ein, dienickelfrei ist,
2 bis 20 g/l Mangan-Ionen
0,2 bis 4 g/l Magnesium-Ionen
bis 12 g/l Eisen(II)-Ionen
5 bis 50 g/l Phosphat-Ionen (ber. als P₂O₅) und
1 bis 20 g/l Nitrat-Ionen
enthält, eine Gesamtpunktezahl von 20 bis 150 aufweist,
wobei das Gewichtsverhältnis von Mn : Mg = (5 bis 50)
: 1 ist.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung enthält die Phosphatierungslösung zusätzlich komplexierend wirkende Carbonsäure, wie Zitronensäure und/oder Weinsäure, in einer Konzentration von 0,1 bis 2,0 g/l.

Das Verfahren dient insbesondere der Behandlung von einer gleitenden Reibung ausgesetzten Werkstücken.

EP 0 711 849 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Werkstücke aus Stahl mit Hilfe von sauren, wäßrigen Mangan-, Phosphat-, Nitrat- und ggf. Eisen(II)-Ionen enthaltenden Phosphatierungslösungen sowie die Anwendung des Verfahrens zur Behandlung von einer gleitenden Reibung ausgesetzten Werkstücken.

Für verschiedene Anwendungszwecke, z.B. die Verminderung der Reibung aufeinandergleitender Metallflächen oder die Erleichterung der Kaltumformung von Metallen, haben sich Manganphosphatüberzüge wegen ihrer hohen mechanischen Beständigkeit gut bewährt. Mit den anfänglich gebräuchlichen Manganphosphatlösungen erhielt man jedoch verhältnismäßig dicke, grobkristalline Schichten, die insbesondere dann nachteilig sind, wenn feinmechanische Teile behandelt werden sollen. Mit dem Ziel, dünne feinkristalline Manganphosphatüberzüge zu erzeugen, sind daher zahlreiche Vorschläge unterbreitet worden. So ist es beispielsweise bekannt, durch Zusatz von kondensierten Phosphaten eine Verfeinerung der Phosphatschicht zu erhalten. Phosphatierungslösungen auf Basis Manganphosphat werden jedoch im allgemeinen bei hohen Temperaturen eingesetzt, so daß infolge der bei hohen Temperaturen beträchtlichen Hydrolyse die Wirksamkeit der kondensierten Phosphate schnell nachläßt bzw. ständig kondensiertes Phosphat nachdosiert werden muß.

Einen anderen Weg beschreibt die deutsche Auslegeschrift 1 109 484, um zu feinkörnigen Phosphatüberzügen zu gelangen. Danach werden nitrathaltige Phosphatlösungen eingesetzt, bei denen die Nitratmenge die Phosphatmenge übersteigt. Die Lösungen sollen ein Verhältnis von Nitrat zu Phosphat von etwa (1,5 bis 4,5) : 1 aufweisen. Es zeigte sich jedoch, daß in vielen Fällen die beabsichtigte Wirkung nicht erzielt wird.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem gezielt mit einem überhöhten Anteil an freier Säure in der Phosphatierungslösung gearbeitet wird, um besonders dünne Schichten zu erzeugen (DE-C-12 46 356). Diese Schichten sind jedoch wegen ihres niedrigen Flächenge wichtes nur für Spezialfälle praktisch anwendbar.

Schließlich ist es bekannt, einer Phosphatierungslösung auf Basis Manganphosphat bzw. Mangan-Eisenphosphat, bei der die Konzentrationen hinsichtlich Mangan-, Eisen(II)-, Phosphat- und Nitrat-Ionen innerhalb bestimmter Grenzen liegen, mehr freies P_2O_5 im Verhältnis zum Gesamt- P_2O_5 zuzuführen als dem Phosphatierungsgleichgewicht in der arbeitenden Phosphatierungslösung entspricht. Durch die vorgenannte Maßnahme soll als Vorteil erzielt werden, daß eine deutliche Verminderung des bei der Phosphatierung gebildeten Schlammes und eine Herabsetzung der zur Erzeugung einer bestimmten Überzugsmenge erforderlichen Chemikalien erzielt wird (DE-B-22 13 781).

In der Praxis war den vorstehend referierten Verfahren gemeinsam, daß Nickel als unverzichtbarer Bestandteil der Phosphatierungslösungen galt. Die Vor-

teile von Nickel bestehen in einer Vergleichmäßigung des Beizangriffes auf das Grundmaterial und dadurch bedingt in einer Haftungsverbesserung der erhaltenen Phosphatschicht. Außerdem verbessert der Gehalt an Nickel-Ionen das optische Aussehen der erzeugten Phosphatschicht infolge einer im allgemeinen erwünschten Dunkelfärbung.

Der Nickelgehalt in den Phosphatierungslösungen und von Nickel bzw. Nickelverbindungen in den gebildeten Phosphatschichten bringt jedoch insofern Nachteile, als Nickel und Nickelverbindungen aus Sicht der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes als bedenklich einzustufen sind.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Werkstücke aus Stahl mit Hilfe von sauren, wäßrigen Mangan-, Phosphat-, Nitrat- und ggf. Eisen(II)-Ionen enthaltenden Phosphatierungslösungen bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten, insbesondere vorgenannten Verfahren nicht aufweist, insbesondere nickelfrei ist, jedoch trotz Nickelfreiheit zu Phosphatschichten führt, deren Qualität praktisch denen, die mit Nickel-Ionen enthaltenden Phosphatierungslösungen erzielt werden, gleichkommt.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung in der Weise ausgebildet wird, daß man die Werkstücke mit einer Lösung in Kontakt bringt, die nickelfrei ist,

2 bis 20 g/l Mangan-Ionen
0,2 bis 4 g/l Magnesium-Ionen
bis 12 g/l Eisen(II)-Ionen
5 bis 50 g/l Phosphat-Ionen (berechnet als P_2O_5)

und

1 bis 20 g/l Nitrat-Ionen
enthält, eine Gesamtpunktezahl von 20 bis 150 aufweist und in der das Gewichtsverhältnis
 $Mn : Mg = (5 bis 50) : 1$ beträgt.

Die vorstehend genannte Gesamtpunktezahl wird ermittelt, indem 10 ml der Phosphatierungslösung nach Verdünnung mit Wasser auf etwa 50 ml unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zum Farbumschlag von farblos nach rot titriert werden. Die Anzahl der hierfür verbrauchten ml 0,1 n Natronlauge ergeben die Gesamtpunktezahl. Andere für die Titration geeignete Indikatoren sind Thymolphthalein und ortho-Kresolphthalein. Ferner ist die elektrische Indikation mit einem pH-Wert von 8,5 als Endpunkt anwendbar.

Durch das Gewichtsverhältnis $Mn : Mg = (5 bis 50) : 1$ wird ein Maximum an Schichtgewicht bei einem Minimum an Beizabtrag erzielt.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung sieht vor, die Werkstücke mit einer Phosphatierungslösung in Kontakt zu bringen, die zusätzlich komplexierend wirkende Carbonsäure, wie Zitronensäure oder Weinsäure, in einer Konzentration von 0,1 bis 2,0 g/l enthält. Der Komplexbildnerzusatz verhindert insbesondere eine Trübung der Phosphatierungslösung. Der Kontakt der Werkstücke mit der Phosphatierungslösung

sung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 75 bis 95°C.

Die Werkstücke können mit der Phosphatierungslösung in beliebiger Weise in Kontakt gebracht werden, bevorzugt ist die Tauchbehandlung. Als Behandlungsdauer sind im allgemeinen 1 bis 15 min angemessen.

In der Regel ist es erforderlich, die Werkstücke vor der Phosphatierung zu reinigen. Hierzu dienen saure, neutrale oder alkalische Reiniger. Im allgemeinen wird zwischen der Reinigung der Werkstücke und der Phosphatierung gründlich mit Wasser gespült. Insbesondere nach einer Behandlung mit Alkalien und Säuren sollten die Werkstücke in einer wäßrigen Aufschlämmung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült werden, um bei der anschließenden Phosphatierung die Ausbildung besonders gleichmäßiger feinkristalliner Schichten zu fördern. Der Effekt ist bei der Phosphatierung in Phosphatierungslösung, die neben Mangan- auch Eisen(II)-Ionen enthalten, besonders ausgeprägt.

Mit Hilfe des erfundungsgemäßen Verfahrens werden Phosphatüberzüge mit einem Schichtgewicht von im allgemeinen 5 bis 25 g/m² erzielt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß der Einsatz von Magnesium-Ionen enthaltenden Phosphatierungslösungen entsprechend dem erfundungsgemäßen Verfahren nicht nur zu Phosphatschichten führt, die hinsichtlich ihrer Qualität den mit Nickel-Ionen enthaltenden Phosphatierungslösungen erzielten Phosphatschichten gleichkommen, sondern daß sich der Gehalt an Magnesium-Ionen verbrauchsmindernd hinsichtlich des gesamten Chemikalienverbrauchs auswirkt.

Die mit der Erfindung erzeugten Phosphatüberzüge können in an sich bekannter Weise lackiert oder mit Kunststoffüberzügen versehen werden. In Verbindung mit Korrosionsschutzölen dienen sie zur Erhöhung der Rostbeständigkeit. Der Hauptanwendungsfall des erfundungsgemäßen Verfahrens liegt jedoch in der Behandlung von Werkstücken, die einer gleitenden Reibung ausgesetzt werden.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Beispiels näher und beispielsweise erläutert.

Beispiel

Getriebeteile aus Stahl wurden zunächst mit einem stark alkalischen, wäßrigen Reiniger im Tauchen entfettet, anschließend mit Wasser gespült, danach in einer Aufschlämmung von feinverteiltem Manganphosphat vorgespült und schließlich in einer Phosphatierungslösung einer Temperatur von 80°C für die Dauer von 10 min im Tauchen phosphatiert. Die Phosphatierungslösung enthielt:

11,8 g/l Mangan
0,5 g/l Magnesium
0,1 g/l Eisen (II)
36 g/l Phosphat (berechnet als P₂O₅)
4,6 g/l Nitrat und
0,36 g/l Citrat (berechnet als Zitronensäure).

Die Gesamtpunktzahl der Phosphatierungslösung betrug 80, die Punktzahl der Freien Säure 11 Punkte (gemessen mit 60 g Konzentrat pro 1 l Wasser). Zur Bestimmung der Gesamtpunktzahl wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Zur Bestimmung der Freien Säure werden 10 ml Badlösung nach Verdünnung auf ca. 50 ml mit dest. Wasser, ggf. unter Zusatz von K₃(Co(CN)₆) oder K₄(Fe(CN)₆) zwecks Beseitigung störender Metallkationen, unter Verwendung von Dimethylgelb als Indikator mit n/10 NaOH bis zum Umschlag von Rosa nach Gelb titriert. Die verbrauchten ml n/10 NaOH ergeben die Freie Säure. Sie werden vielfach auch als Punktzahl der Freien Säure bezeichnet (FS).

1 ml 0,1 n Natronlauge Δ 7,098 mg freies P₂O₅.

Zum Ansatz der Phosphatierungslösung diente ein Konzentrat, das 6,39 Gew.-% Mangan, 0,27 Gew.-% Magnesium, 0,05 Gew.-% Eisen(II), 19,8 Gew.-% Phosphat (berechnet als P₂O₅), 2,52 Gew.-% Nitrat und 0,197 Gew.-% Citrat (berechnet als Zitronensäure) enthielt. Im Anschluß an die Phosphatierbehandlung wurde erneut mit Wasser gespült und abschließend getrocknet. Es wurden feinkörnige, gleichmäßig deckende Phosphatüberzüge hoher Flächendichte von dunkler Farbe erhalten. Sie entsprachen in ihrer Qualität mindestens denen, die mit nickelhaltigen Phosphatierungslösungen erhalten werden. Das Schichtgewicht lag bei 10 g/m².

Im Zusammenwirken mit der üblichen Ölbehandlung besaßen die Getriebeteile hervorragende Einlauf-eigenschaften.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen von Phosphatüberzügen auf Werkstücke aus Stahl mit Hilfe von sauren, wäßrigen Mangan-, Phosphat-, Nitrat- und ggf. Eisen(II)-Ionen enthaltenden Phosphatierungslösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Lösung in Kontakt bringt, dienickelfrei ist, 2 bis 20 g/l Mangan-Ionen
0,2 bis 4 g/l Magnesium-Ionen
bis 12 g/l Eisen(II)-Ionen
5 bis 50 g/l Phosphat-Ionen (ber. als P₂O₅) und
1 bis 20 g/l Nitrat-Ionen
enthält, eine Gesamtpunktzahl von 20 bis 150 aufweist und in der das Gewichtsverhältnis Mn : Mg = (5 bis 50) : 1 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Lösung in Kontakt bringt, die zusätzlich komplexierend wirkende Carbonsäure in einer Konzentration von 0,1 bis 2,0 g/l enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Lösung in Kontakt bringt, die als komplexierend wirkende Carbonsäure Zitronensäure und/oder Weinsäure enthält.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstücke mit einer Lösung in Kontakt bringt, die eine Temperatur von 75 bis 95°C aufweist.

5

5. Anwendung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 auf die Behandlung von einer gleitenden Reibung ausgesetzten Werkstücken.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	WO-A-94 14999 (HENKEL CORP ; MILLER ROBERT W (US); PETSCHEL MICHAEL (US)) 7.Juli 1994 * Seite 1, Absatz 22-27; Beispiele 8,10,12 * ---	1	C23C22/18 C23C22/36
A	EP-A-0 459 541 (METALLGESELLSCHAFT AG ; PARKER STE CONTINENTALE (FR)) 4.Dezember 1991 * Seite 3, Zeile 43-45; Ansprüche 1,2; Beispiele 2,4,9 * * Seite 4, Zeile 11-12 *	1	
A	WO-A-90 15889 (HENKEL KGAA) 27.Dezember 1990 * Seite 5, letzter Absatz - Seite 6, Zeile 8; Anspruch 1; Beispiele A1,B1 *	1	
A	EP-A-0 015 020 (METALLGESELLSCHAFT AG ; PARKER STE CONTINENTALE (DE)) 3.September 1980 * Anspruch 1; Beispiel 4 *	1	
D,A	FR-A-2 176 647 (PARKER STE CONTINENTALE) 2.November 1973 * Seite 5, Zeile 7-8; Ansprüche 1,2; Beispiel 2 * & DE-A-22 13 718 ---	1,6	C23C
D,A	US-A-3 450 578 (SIEMUND GUENTER ET AL) 17.Juni 1969 * Spalte 4, Zeile 4-15; Ansprüche 11-13; Beispiel 9 * & DE-A-12 46 356 ---	1,6	
D,A	DE-B-11 09 484 (AMERICAN CHEMICAL PAINT) 22.Juni 1961 * Spalte 3, Zeile 1-17; Anspruch 1 * ---	1,6	
-/-			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Präfer	
DEN HAAG	15. Februar 1996	Torfs, F	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 5909

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
A	US-A-4 681 641 (ZURILLA RONALD W ET AL) 21.Juli 1987 * Tabelle VI *	1							
A	DE-B-11 09 978 (DR. UECKER) 29.Juni 1961 * Anspruch 1; Beispiel 2 *	1							
A	FR-A-2 601 698 (SOLYPRO NOUVELLE EXPLOIT) 22.Januar 1988 -----								
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchemort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>15. Februar 1996</td> <td>Torfs, F</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	15. Februar 1996	Torfs, F
Recherchemort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	15. Februar 1996	Torfs, F							